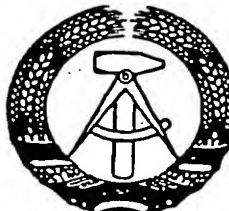


Deutsche
Demokratische
Republik

Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT

117 437

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 10.10.73
(WP C 04 b / 174 004)

Priorität: —

Int. Cl.:
C 04 b, 15/06

Int. Cl. 2:
C 04 B, 15/06

Ausgabetag: 12.01.76

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder: Heinicke, Prof. Dr.rer.nat.habil. Gerhard;
Sigrist, Dr.rer.nat. Klaus-Dieter;
Jost, Dr.sc.nat. Hartmut;
Jedamzik, Jürgen

zugleich

Inhaber:

Verfahren zur Herstellung hydrosilikatgebundener Formkörper

117 437

12 Seiten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrosilikatgebundenen Formkörpern beliebiger Gestalt und Größe mit hoher Festigkeit und geringer Ausblühneigung aus Gemischen von kalziumoxidhaltigen und silizium^{di}oxidhaltigen Materialien.

Bekannt sind Verfahren zur Herstellung hydrosilikatgebundener Formkörper aus Gemischen von kalziumoxidhaltigen und silizium-dioxidhaltigen Stoffen - vorzugsweise aus Branntkalk oder Löschkalk und Sand oder Kies - durch hydrothermale Behandlung in Autoklaven bei Wasserdampfdrücken von 2 bis 90 atü (1) und 130 bis 300 °C bzw. ohne Anwendung von Überdruck (im folgenden als drucklos bezeichnet) bei Wasserdampfpartialdrücken bis zu 1 atü (2, 3) und Temperaturen bis zu 200 °C, sowie durch aufeinanderfolgende Anwendung beider Härtungsverfahren.

Sowohl bei den Autoklavverfahren als auch bei den drucklosen Verfahren sind bereits eine Reihe von Varianten bekannt.

Beim Autoklavverfahren ist z. B. die Zerkleinerung der gesamten Gemischmenge (5; 6; 7) oder eines Teiles (8) davon in Mahlgregaten bekannt. Außerdem sind Verfahrensvarianten beschrieben worden, die sich durch Verwendung von Zusätzen,

wie z. B. Ton, Kaolin, "Si-Stoff", künstliches Silikatglas, Traß, Kieselgur, Hochofenschlacke, Bauxitschlamm und Magnesiumhydroxid, auszeichnen bzw. durch teilweise oder vollständige Substitution der Siliziumdioxid- bzw. Kalkkomponente durch diese Stoffe (8 bis 13; 3).

Darüber hinaus sind Autoklavverfahren bekannt, bei denen Zusätze organischer Substanzen, z. B. Zuckerarten, wasserlöslicher neutraler oder saurer Salze, wie z. B. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, Aluminium-, Nickel- oder Zirkon-Salze, in Mengen bis zu 0,5 % oder alkalisch wirkender Verbindungen, insbesondere NaOH , aber auch Na_2CO_3 oder Wasserglas, eine wichtige Rolle spielen (8; 9; 14 bis 19).

Der Zweck des Zusatzes der genannten siliziumdioxidhaltigen Substanzen und der Mahlung in Zusammenwirkung mit dem Autoklavprozeß besteht mit Ausnahme der Verfahren, auf die Erzeugung wärmedämmender, poröser Formkörper geringer Festigkeit gerichtet sind (10; 11; 16), hauptsächlich in einer Begünstigung der Hydrosilikatbildung bei der Autoklavbehandlung und der Erzeugung eines günstigen Körnungsaufbaus. Von großer Bedeutung ist dabei die Tatsache, daß bei gemeinsamer tribomechanischer Beanspruchung kalzium-~~oxid~~haltiger und siliziumdioxidhaltiger Stoffe in Mahl- aggregaten, wie z. B. Desintegratoren, Kugel- und Schwingmühlen, durch tribochemische Prozesse bereits Keime von Kalziumhydrosilikaten erzeugt werden, die beim anschließenden Autoklavprozeß die Bildung größerer Hydrosilikatmengen fördern (20). Durch die nicht siliziumdioxidhaltigen Zusätze werden günstige Einflüsse auf das Wasserrückhaltevermögen vor der Autoklavhärtung bzw. das Ablöschverhalten bei Branntkalkeinsatz bzw. auf die Konsistenz und Verarbeitbarkeit, die Festigkeit und die Geschwindigkeit der Hydrosilikatbildung angestrebt.

Die Autoklavverfahren führen im allgemeinen zu Formkörpern

hoher Festigkeit, die sich darüber hinaus auf Grund ihres geringen Gehaltes an wasserlöslichen Substanzen, der in den meisten Fällen unter 0,5 % liegt, durch geringe Ausblühneigung auszeichnen.

Andererseits besitzen die Autoklavverfahren aber die mit der Anwendung von Überdruck verbundenen Nachteile, wie z. B. hohe Investitionskosten, diskontinuierlicher Betrieb, durch die sphärische Form der Druckbehälter bedingte geringe Raumausnutzung und Begrenzung der Formkörpergröße.

Bei den drucklos arbeitenden Verfahren sind als Varianten auch die Verwendung feinverteilter siliziumdioxidhaltiger Rohstoffe (3) bekannt, sowie der Zusatz wasserlöslicher Substanzen. Das sind entweder nicht alkalisch reagierende Salze, wie z. B. CaCl_2 oder Zuckerarten bzw. alkalische Stoffe, wie z. B. NaOH , Na_2CO_3 und Wasserglas (3; 17; 18; 21; 22).

Die durch den Zusatz der wasserlöslichen Substanzen verursachte Hauptwirkung bei den drucklosen Verfahren dürfte in einer Erniedrigung des Wasserdampfpartialdruckes der aus Wasser und den wasserlöslichen Substanzen gebildeten und in den Poren der Formkörper befindlichen Lösungen im Vergleich zu reinem Wasser bestehen. Das führt dazu, daß die Siedepunkte dieser Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Substanzen zum Teil beträchtlich über 100 °C liegen können. Wenn die zugesetzten Substanzen außerdem noch alkalisch reagieren, fördern sie darüber hinaus den Auf- und Anlösungsprozeß der siliziumdioxidhaltigen Reaktionskomponente und beschleunigen damit die Hydrosilikatbildung (23).

Die drucklos arbeitenden Verfahren besitzen zwar nicht die erwähnten Nachteile der Autoklavverfahren, dafür treten aber andere prinzipielle Schwierigkeiten auf:

- Bei den drucklosen Verfahren, die ohne wasserlösliche Zusätze arbeiten, geben die Formkörper oberhalb von 100 °C den größten Teil des Wassers ab. Es fehlt deshalb die flüssig-wäßrige Phase, die Voraussetzung für eine ausreichende Hydrosilikatbildung ist. Die resultierenden Festigkeiten sind deshalb sehr klein und die Verfahren trotz geringer Ausblühneigung der Formkörper für die Praxis ungeeignet.

Führt man die Härtung bei Temperaturen bis zu 100 °C durch, bleibt die flüssig-wäßrige Phase zwar zum Teil erhalten, dafür sind aber auf Grund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrosilikatbildung ökonomisch untragbar lange Härtungszeiten erforderlich.

- Durch den Zusatz wasserlöslicher Substanzen kann die drucklose Härtung der Formkörper ohne vollständigen Verlust der flüssig-wäßrigen Phase auch bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, ähnlich wie bei den Autoklavverfahren, erfolgen. Deshalb lassen sich durch drucklose Verfahren mit wasserlöslichen Zusätzen in ökonomisch vertretbaren Härtungszeiten höhere Festigkeiten erreichen als bei drucklosen Verfahren ohne wasserlösliche Zusätze. Erfahrungsgemäß liegen die Festigkeiten druckloser Verfahren mit nicht alkalisch reagierenden wasserlöslichen Substanzen aber noch weit unter denen der Autoklavverfahren.
- Durch den Zusatz alkalisch reagierender wasserlöslicher Substanzen wird bei den drucklosen Verfahren außer der Siedepunktserhöhung auch eine Beschleunigung der Auf- und Anlösung der siliziumdioxidhaltigen Komponente und damit eine Geschwindigkeitssteigerung der Hydrosilikatbildung erzielt. Die Festigkeiten der nach solchen Verfahren hergestellten Formkörper sind mit denen der Autoklavverfahren vergleichbar.

Der Zusatz alkalischer Stoffe bringt aber schwerwiegende

Nachteile mit sich: Einmal macht die ätzende Wirkung der alkalischen Stoffe, vor allem bei der Verwendung von Alkalilaugen, besondere Arbeitsschutzmaßnahmen bei der Herstellung und eventuell auch der Weiterverarbeitung der Formkörper erforderlich. Zum anderen neigen die fertiggestellten Formkörper bei ihrem Einsatz als Baumaterialien zum Ausblühen (19), was sie für den praktischen Einsatz völlig ungeeignet machen kann.

Zweck der Erfindung ist, hydrosilikatgebundene Formkörper beliebiger Gestalt und Größe mit hoher Festigkeit und geringer Ausblühneigung aus Gemischen von kalziumoxidhaltigen und siliziumdioxidhaltigen Materialien herzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein drucklos arbeitendes Verfahren für hydrosilikatgebundene Formkörper anzugeben, bei dem modifiziert behandelte Festkörpermischungen eingesetzt werden und die flüssig-wäffrige Phase während der Härtung erhalten bleibt.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß vor der Formung und Härtung der Formkörper durch tribochemische Prozesse die Umsetzung zwischen der Kalk- und Siliziumdioxidkomponente bereits eingeleitet wird, darüber hinaus aber vollständig oder teilweise amorphe siliziumdioxidhaltige Substanzen mit großer Oberfläche zur Bereitstellung größerer Mengen löslicher Kieselsäure hinzugesetzt werden und die drucklose Härtung in Gegenwart leicht wasserlöslicher Salze bei Temperaturen oberhalb von 100 °C erfolgt.

Es wurde gefunden, daß drucklos, d. h. bei einem Wasser-dampfpartialdruck bis zu 1 at, in Gegenwart gut wasserlöslicher, nicht alkalisch reagierender Salze gehärtete Formkörper überraschenderweise nicht oder nur geringfügig zum Ausblühen neigen, obwohl sich die Salze wenigstens zum

Teil aus den pulverisierten Formkörpern wieder extrahieren lassen. Ausgeschlossen werden müssen dabei allerdings diejenigen Alkalosalze, die durch chemische Reaktion mit Kalziumhydroxid unter Ausfällung schwerlöslicher Kalziumsalze Alkalilauge bilden, wie z. B. Na_2SO_4 . Einbeziehen kann man andererseits auch solche Salze, die auf Grund ihrer Hydrolyse schwach basisch reagieren, wenn der pH^- Wert ihrer wässrigen Lösungen nicht größer als der von gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen ist, z. B. Na-Azetat. Als gut wasserlösliche Salze kommen beispielsweise Nitrate, Nitrite, Chloride, Formiate und Azetate der Alkali- und Erdalkalimetalle in Frage.

Um bei der drucklosen Härtung oberhalb von 100°C eine ausreichende Menge an flüssig-wässriger Phase in den Formkörpern zu erhalten, müssen relativ große Mengen an wasserlöslichen Salzen zugesetzt werden, mindestens jedoch 0,5 %. Ihre Menge darf aber 10 % nicht übersteigen, weil dann die Festigkeit der gehärteten Formkörper abfällt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die durch die tribochemische Umsetzung der Siliziumdioxid- und der Kalkkomponente während einer gemeinsamen mechanischen Bearbeitung in Mahlaggregaten, wie z. B. Desintegratoren, Schwing- oder Kugelmühlen, gebildeten Hydrosilikatkeime, die Bildung weiterer Hydrosilikatmengen bei der anschließenden drucklosen Härtung in Gegenwart der angegebenen wasserlöslichen Salze bei Temperaturen oberhalb von 100°C erheblich steigern.

Außerdem wurde ein ähnlicher Effekt bei der drucklosen Härtung in Gegenwart der angegebenen wasserlöslichen Salze gefunden, wenn zu nicht tribochemisch aktivierten Kalk-Sand-Gemischen teilweise oder vollständig amorphe siliziumdioxinhaltige Substanzen mit großen spezifischen Oberflächen, d. h. von mindestens $1 \text{ m}^2/\text{g}$, hinzugesetzt werden.

In beiden Fällen liegt aber die Festigkeit der Formkörper noch beträchtlich unter den angestrebten Werten. Höhere Festigkeitswerte werden erst erreicht, wenn bei der drucklosen Härtung in Gegenwart der angegebenen wasserlöslichen Salze sowohl tribochemisch aktivierte Mischungen als auch Zusätze der angegebenen, vollständig oder teilweise amorphen siliziumdioxidhaltigen Stoffe hoher spezifischer Oberfläche in Mengen von 0,5 bis 10 % der Formkörpermasse eingesetzt werden. Dabei ist es möglich, der aktiven Mischung vor der Formung und Härtung der Formkörper Zuschlagstoffe, wie z. B. Sand, in bis zu 20facher Menge zuzumischen.

Als besonders vorteilhaft haben sich teilweise bzw. vollständig amorphe siliziumdioxidhaltige Zusätze mit großer spezifischer Oberfläche erwiesen, die z. B. bei sauren Tonaufschlußverfahren als Abfallstoffe anfallen.

Vorteilhaft kann es auch sein, den Gemischen die vollständig oder teilweise amorphen siliziumdioxidhaltigen Stoffe und/oder die wasserlöslichen Salze und/oder das Wasser vor der tribochemischen Aktivierung zuzusetzen.

Außerdem kann es vorteilhaft sein, wenn für die drucklose Härtung nicht nur ein einziges der angegebenen gut wasserlöslichen Salze verwendet wird, sondern ein Gemisch mehrerer Salze.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den Autoklavverfahren beispielsweise die Möglichkeit einer kontinuierlichen Formkörperproduktion, bei vergleichbaren Werten für die Festigkeiten und die Ausblühneigung. Störende Nebenwirkungen, wie z. B. bei den mit alkalischen Zusätzen arbeitenden drucklosen Verfahren, treten ebenfalls nicht auf.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Beispiel 1:

17 Gewichtsteile Sand werden mit 5,5 Gewichtsteilen Branntkalk 5 Stunden lang in einer Kugelmühle einer triboschemischen Beanspruchung unterworfen. Anschließend werden 3 Gewichtsteile eines bei einem sauren Tonaufschluß anfallenden Rückstandes mit einem Gehalt von 50 % amorphem Siliziumdioxid und einer spezifischen Oberfläche von $55 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie 74,5 Gewichtsteile Sand mit einer maximalen Korngröße von 3,5 mm hinzugesetzt und außerdem eine Lösung, die aus 3,1 Gewichtsteilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und 9 Gewichtsteilen Wasser besteht. Nach 5 Minuten intensiven Vermischens und 10 Minuten Standzeit werden durch Vibrationsverdichtung Formkörper der Abmessungen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ hergestellt, die anschließend 6,5 Stunden lang bei kontinuierlich auf 180°C ansteigender Temperatur in einem geschlossenen Wärmeschrank in den Formen gehärtet werden. Die abgekühlten und entformten Körper haben eine Rohdichte von $2,15 \text{ g/cm}^3$ und eine Druckfestigkeit von 360 kp/cm^2 . Ihre Ausblühneigung besteht nur in einem hauchdünnen Anflug, der für die praktische Anwendung der Formkörper bedeutungslos ist.

Beispiel 2:

15,6 Gewichtsteile Sand werden mit der gleichen Gewichtsmenge Löschkalk 0,5 Stunden lang in einer Schwingmühle vermahlen. Anschließend werden 67,8 Gewichtsteile Sand und 1 Gewichtsteil Kieselgur mit einer spezifischen Oberfläche von $5 \text{ m}^2/\text{g}$ hinzugesetzt und das entstehende Gemisch erneut in einem Desintegrator bei einer relativen Umfangsgeschwindigkeit von 200 m/s tribomechanisch beansprucht. Der resultierenden Mischung wird eine Lösung hinzugefügt, die aus 7 Gewichtsteilen Wasser und 3,1 Gewichtsteilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ besteht.

Nach intensivem Mischprozeß werden durch Preßverdichtung zylindrische Formkörper mit einem Durchmesser von 4 cm und gleicher Höhe hergestellt, die anschließend 6,5 Stunden

lang beikontinuierlich bis auf 180 °C ansteigenden Temperaturen in einem geschlossenen Wärmeschrank ohne Form gehärtet werden. Die abgekühlten Formkörper haben eine Rohdichte von 2,08 g/cm³ und eine Druckfestigkeit von 620 kp/cm². Ihre Ausblühneigung besteht nur in einem hauchdünnen Anflug, der für die praktische Anwendung der Formkörper bedeutungslos ist.

Beispiel 3:

10 Gewichtsteile Sand werden mit 5,5 Gewichtsteilen Löschkalk und 4,5 Gewichtsteilen eines bei einem sauren Tonaufschluß anfallenden Rückstandes mit einem Gehalt von 50 % amorphem Siliziumdioxid und einer spezifischen Oberfläche von 55 m²/g gemischt und anschließend in einem Desintegrator bei einer relativen Umfangsgeschwindigkeit von 125 m/s tribochemisch beansprucht. Anschließend werden 80 Gewichtsteile Sand und eine Lösung hinzugesetzt, die aus 1,5 Gewichtsteilen CaCl₂ und 8 Gewichtsteilen Wasser besteht. Nach intensivem Mischprozeß werden durch Vibrationsverdichtung Formkörper mit Abmessungen von 4 x 4 x 16 cm hergestellt, die anschließend 6,5 Stunden lang bei kontinuierlich bis auf 180 °C ansteigenden Temperaturen in einem geschlossenen Wärmeschrank in den Formen gehärtet werden. Die abgekühlten und entformten Körper haben eine Rohdichte von 2,07 g/cm³ und eine Druckfestigkeit von 290 kp/cm². Es zeigten sich keine Ausblühungen.

Beispiel 4:

78,5 Gewichtsteile Sand werden mit 20,5 Gewichtsteilen Branntkalk gemischt und in einem Desintegrator bei einer relativen Umfangsgeschwindigkeit von 250 m/s tribochemisch beansprucht. Anschließend werden 1 Gewichtsteil schwingschlagmahlener Sand mit einer spezifischen Oberfläche von 3,5 m²/g sowie eine Lösung hinzugesetzt, die aus 14,5 Gewichtsteilen Wasser und 6 Gewichtsteilen Ca(NO₃)₂ sowie 0,5 Gewichtsteilen NaNO₃ besteht. Nach 10 Minuten intensiven Vermischens

und 2 Stunden Standzeit werden durch Preßverdichtung zylindrische Formkörper mit einem Durchmesser von 4 cm und gleicher Höhe hergestellt. Die entformten Körper werden in 1,5 Stunden auf 140 °C erwärmt und anschließend bei derselben Temperatur in strömendem Wasserdampf von 1 at 3 Stunden lang weiterbehandelt. Die abgekühlten Formkörper haben eine Rohdichte von 2,00 g/cm³ und eine Druckfestigkeit von 980 kp/cm².

Ihre Ausblühneigung besteht lediglich in einem hauchdünnen Anflug, der für die praktische Anwendung der Formkörper ohne Bedeutung ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hydrosilikatgebundenen Formkörpern beliebiger Gestalt und Größe mit hoher Festigkeit und geringer Ausblühneigung aus Gemischen von kalziumoxid- und siliziumdioxidhaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische durch eine gemeinsame tribomechanische Bearbeitung in Mahlaggregaten, wie z. B. in Desintegratoren, Schwing- oder Kugelmühlen, tribochemisch aktiviert, mit 0,5 bis 10 % teilweise oder vollständig amorphen siliziumdioxidhaltigen Substanzen mit spezifischen Oberflächen von über $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und gegebenenfalls mit Zuschlagstoffen, vorzugsweise Sand, in bis zu 20facher Menge versetzt werden, anschließend mit Wasser und gut wasserlöslichen Salzen, wie z. B. Nitraten, Nitriten, Chloriden, Formiaten und Azetaten der Alkali- und Erdalkalimetalle, in Mengen von 0,5 bis 10 % versetzt werden und aus diesen feuchten Massen in üblicher Weise Formkörper hergestellt und bei Temperaturen von über 100 °C und Wasserdampfpartialdrücken bis zu 1 at gehärtet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teilweise oder vollständig amorphen siliziumdioxidhaltigen Substanzen und/oder die Salze und/oder das Wasser bereits vor der tribochemischen Aktivierung der Gemische zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumdioxid-haltige Substanzen mit großer spezifischer Oberfläche Abfallstoffe saurer Tonaufschlußverfahren eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Härtung Gemische der wasserlöslichen Salze verwendet werden.